

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-060557

(43)Date of publication of application : 07.05.1980

(51)Int.Cl.

C08L 83/06

C08G 77/46

C08L 71/02

(21)Application number : 53-134316

(71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1978

(72)Inventor : ENDO ISAO  
ANDO HIDEAKI

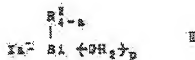
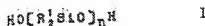
## (54) COLD-CURING COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title composition which can be cured to an elastomer at room temperature, by compounding a specific dihydroxypolysiloxane and a silicon- functional polyether.

CONSTITUTION: A composition composed essentially of

(A) 100 parts by weight of an  $\alpha,\omega$ -dihydroxypoly (diorganosiloxane) of formula I [R1 is (substituted) hydrocarbon group; n is a number which satisfied the requirement of the viscosity given below], having a viscosity of 20W1,000,000cp at 25° C, and (B) 0.01W500 parts by weight of a Si-functional polyether of formula II [A1 is 2W5C alkylene; a is a number corresponding to the molecular weight given below; Q is a silyl-containing group III [R2 is (substituted) hydrocarbon group; X is hydrolyzable group such as alkoxy and alkoxyalkyl; a is 1, 2 or 3; p is an integer of 2W10]] and having an average molecular weight of 250W50,000.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

④ 公開特許公報 (A)

昭55—60557

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 83/06  
C 08 G 77/46  
C 08 L 71/02

識別記号

庁内整理番号  
7167—4 J  
7167—4 J  
7919—4 J

⑥ 公開 昭和55年(1980)5月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 室温硬化性組成物

② 特 願 昭53—134316

② 出 願 昭58(1978)10月31日

② 発 明 者 遠藤功

太田市鶴生田888—869

② 発 明 者 安藤秀秋

東京都世田谷区梅丘1—56—8

② 出 願 人 東芝シリコン株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

② 代 理 人 弁理士 古谷馨

1 発明の名称

室温硬化性組成物

2 特許請求の範囲

1 (A) 25℃における粘度が20～10000000  
oPであり、且つ一般式  $\text{HO}[\text{R}_1\text{SiO}]_n\text{H}$  (ただし、 $\text{R}_1$ は元がいに同一または異なる1個の置換または非置換炭化水素基、 $n$ は上記の粘度範囲を調剤する数を示す) で表わされるα,ω-ジヒドロキシポリ(シロルガノシロキサン)100点数部、

および

(B) 平均分子量が250～500000の、一般式  $\text{QO}(\text{R}^1-\text{O})_p\text{Q}$  (ただし、 $\text{R}^1$ は同一または異なる炭素数2～5のアルケレン基、 $p$ は上記分子量となる数、 $\text{Q}$ は一般式



$\text{Xa}^1-\text{Si}-\text{Xb}^1$  (ただし、 $\text{R}^2$ は元がいに同一または異なる1個の置換または非置換炭化水素基、 $\text{X}$ はアルコキシ基、アルコキシ

アルコキシ基、アリロキシ基、クトキシム基、アミド基、アミノ基、アノキシ基、およびアリロキシ基から成る群から選ばれた加水分解可能な基、 $a$ は1、2または3で平均値が1を超える数、 $b$ は2～10の数値を示す) で表わされるシリル基含有基を示す) で表わされるケイ素官能性ポリエーテル0.01～500重量部

から本質的に成る室温硬化性組成物。

2 (A)の $\text{R}^1$ がメチル基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 (A)の25℃における粘度が500～1500000oPである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 (B)の $\text{R}^1$ がアルコキシ基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5 (B)の $\text{X}$ がメトキシ基である、特許請求の範囲第4項記載の組成物。

6 (B)の $\text{R}^1$ がクトキシム基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7. ⑧のXがメチルエチルアセチル基である、特許請求の範囲第4項記載の組成物。
8. ⑧のXが直鎖アミノキシ基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
9. ⑧のXがシエチルアミノキシ基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
10. ⑧のXがアシロキシ基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
11. ⑧のXがアセトキシ基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
12. ⑧のYが3以上の数値である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
13. ⑧のAがエチレン基またはプロピレン基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
14. ⑧の分子量が20000~150000である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
15. ⑧の配合量が、(A)100重量部に対し0.5~200重量部である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
16. 更に硬化触媒を(A)100重量部に対して、

50重量部以下添加して成る、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

17. 更に無機燐光剤を(A)100重量部に対して、500重量部以下添加して成る、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

18. 更に、可塑剤を(A)100重量部に対して、1000重量部以下添加して成る、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は室温で硬化して弾性体となる組成物、特に、硬化の際にポリシロキサンとポリエーテルの共重合体を形成する組成物に関するものである。

組成物は硬化可能なポリオルガノシロキサン組成物です。これは公知であり、電気、電子関係、自動車関係、船舶関係などに広く応用されている。これらは、通常にシランール基を持つポリオルガノシロキサン、ケイ素官能基を持つ有機ケイ素化合物、および無機燐光剤を基本成分とする組成物であり、その低モジュラスのものは、換着用

のシーリング材として使用される。特に、ポリオルガノシロキサンが耐熱性、耐酸性、耐油性、耐オゾン性などに優れていることから、厳しい条件が課せられる高層、超高層ビルのシーリング材として有用である。一方、ポリエーテル結合を持つ化合物を主成分とする組成物はシーリング材として用いられている。これは、その硬化機構によりポリサルファイド系とウレタン系があるが、どちらもポリオルガノシロキサン組成物に比べ、機械的強度は大きい、耐熱性、耐久性に劣るため条件の緩和を低層用として用いられてきた。ポリオルガノシロキサン組成物はポリエーテル組成物に比べて高価であるため、低層用としてはあまり使用されず、特性とコストのかね合いで、これら2種のシーリング材はその応用範囲が分かれていた。

これら両者を混合または反応させることにより、両者の欠点をカバーしたシーリング材、すなわち、特性的には両者の中間またはそれ以上であり、コストは中間的であるというものが要

求されていた。この要求に答えるものとして、分子末端に加水分解性のケイ素官能基を持つポリエーテル化合物、触媒としての金属酸化物、および無機燐光剤から成る組成物（特開昭52-75798号公報）が提案されている。これは大部分がポリエーテル結合のみの主鎖であり、ケイ素原子は単に反応点として存在するだけである。このケイ素官能基は、ワレタンシーリング材におけるイソシアネート基に相当するものであり、ポリオルガノシロキサン結合の持つ耐熱性、耐酸性、耐オゾン性などの優れた性質がポリエーテル結合主鎖の組成物に付与されているわけではない。したがって、この組成物は、イソシアネート基を持たない分だけ耐熱性、耐熱性は多少向上しているものの、従来のウレタンシーリング材やポリサルファイドシーリング材とほとんど遜はないにもかかわらず、コストが従来のものより高く、安定性も低下している。

また、ポリオルガノシロキサンとポリエーテルをあらかじめグラフト共重合またはプロ

共重合させ、それを基質として組成物を得ることも考えられるが、この場合、製造プロセスが煩雑になり、安価に入手できるポリエーテルを用いることによるコスト的なメリットは減少せざるを得ず、現在のところ工業化されていない。

さらに、ポリジオルガノシロキサンとポリエーテルを単に混合したものを基本ポリマーとした組成物も考えられるが、この場合は両ポリマーの相溶性が悪いため、得られる組成物の特性は、単独のポリエーテル組成物よりも劣り、シーリング材としては極めて悪質なものととなってしまう。

建築用シーリング材以外の分野、すなわち電気・電子用シーリング材、工業用シーリング材などにおいても、ポリジオルガノシロキサンの特性を保持しつつ、コストの低い組成物が望まれている。

本発明は、これらの要求にこたえ、上記の従来技術の問題点を解決して、優れた耐熱性、耐久性を保持し、かつ機械的強度が大きく、低コ

ストのシーリング材またはシール材を与える組成物を得ることを目的としている。本発明の組成物は、ベースポリマーそのものを合成する際に共重合などの面倒な操作をせずに、あらかじめ業界において基本的な中間体として製造されているポリマーを単に混合して硬化させるだけでポリシロキサンとポリエーテルの共重合ゴム状弾性体になるものである。

すなわち、本発明は

(A) 25℃における粘度が20～1000000

cpであり、一般式  $\text{HO}[\text{R}_1\text{SiO}]_n\text{H}$  (ただし、 $\text{R}^1$ は元が同一または異なる1個の炭素または非炭素炭化水素基、 $n$ は上記の粘度範囲を満たす数を示す) で表わされる  $\alpha,\omega$ -ジヒドロキシポリ(ジオルガノシロキサン)100重量部、

および

(B) 平均分子量が250～500000の一般式  $\text{QO}=\text{A}^1-\text{O}-\text{Q}$  (ただし、 $\text{A}^1$ は同一または異なる炭素酸2～5のアルキレン基、 $n$ は同

- 7 -

- 8 -

が上記の分子量となる数、 $\text{Q}$ は一般式

$$\text{Xa}-\text{O}[\text{R}_2\text{SiO}]_p\text{H}$$
 (ただし、 $\text{R}^2$ は元が同一または異なる1個の炭素または非炭素炭化水素基、 $\text{X}$ はアルコキシ基、アルコシアルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、およびアリロキシ基から成る群から選ばれた加水分解可能な基、 $a$ は1、2または3で平均係数が1を超える数、 $p$ は2～10の整数を示す) で表わされるシリル基を含む基を示す) で表わされるケイ素官能性ポリエーテル、0.1～500重量部

から本質的に成る非炭素炭化性組成物に関するものである。

本発明に用いられる(A)成分は、一般式  $\text{HO}[\text{R}_1\text{SiO}]_n\text{H}$  (ただし、 $\text{R}^1$ は前述のとおり) で表わされ、25℃における粘度が20～1000000cpの $\alpha,\omega$ -ジヒドロキシポリ(ジオルガノシロキサン)である。 $\text{R}^1$ としては、

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ビニル基、アエニル基などの1個の炭化水素基、クロロメチル基、シアノエチル基、3,3,5-トリフルオロプロピル基などの1個の炭素炭化水素基が例示される。適度の硬化速度を有すること、硬化前の流動性が適度で扱いやすいこと、また硬化後の物性、特にモジュラスの低いことから、 $\text{R}^1$ は、その85%以上がメチル基であるのが好ましく、台数の容易さから、 $\text{R}^1$ のすべてがメチル基であるのが最もよいが、耐熱性、耐水性が特に要求される場合は、 $\text{R}^1$ の一部としてフェニル基を用いるのがよい。 $n$ の範囲は、 $\text{R}^1$ の種類とそのモル比によつて異なるが、機械的容易さ、組成物の流動性、硬化後の物性などから、(A)の粘度が、25℃で20～1000000cpとなるように選ばれ、 $\text{R}^1$ がすべてメチル基である場合は、 $n$ が20～30000に相当する。その中でも、粘度が5000～150000cpの範囲が好ましく、20000～80000cpの範囲がさらに好ましい。この範囲より低いと良好な物性を得

るのが困難になり、これより高いと、作業性および硬化性が悪くなる傾向があるからである。

本発明に用いられる側成分は、一般式

$\begin{array}{c} R^1-R \\ | \\ R^2-R \end{array}$

$X_n-R^1-(CH_2)_pO-(A^1)_m-(CH_2)_q-R^2-X_n$  (ただし、 $R^1, R^2, A^1, m, p, q, n$  は数値のとおり) で表わされるケイ素官能性ポリエーテルで、(A)の分子末端の水酸基と縮合反応を行うことにより、環状構造のポリシロルガノシロキサン-ポリエーテル共重合体を形成する。 $R^1$ としては、(A)成分の $R^2$ と同様の基が例示されるが、合成の容易さおよび縮合反応の反応性から、メチル基であることが好ましい。 $A^1$ は同一の分子間では互いに同一でも相異ついてもよく、側鎖は直鎖状でも分岐をもつていてもよいが、合成の容易さから、エチレン基またはプロピレン基であることが好ましい。 $n$ は、(A)のケイ素官能性ポリエーテルの分子量が下記の範囲になるような数である。すなわち、(A)の平均分子量は250〜50000、好ましくは2000〜15000

-11-

シロなどのアミノキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基、フェノキシ基などのアリーロキシ基、アセトアミド基のようなアミド基が挙げられる。これらの中で、組成物の硬化速度の遅い点ではアロキシ基、金属基に対する腐食性がない点ではアロキシ基、また、同様金属基に対して腐食性がなく、かつ速度な硬化速度を持つ点でケトオキシム基、特に近モジュラス、高弾性が要求される場合は置換アミノキシ基が好ましく、これらの中で、合成の容易さ、溶媒の反応速度取扱いやすさの点で、アセトキシ基、メトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアルミノキシ基が特に好ましい。 $m$ は1、2、または5であるが、組成物中で、平均して1を超えることにより、縮合反応により環状構造を形成し、硬化することを可能にする。このような、両末端にケイ素官能性をもつポリエーテルは、たとえば、両末端にビニル基やアリル基のような脂肪族不飽和炭化水素基をもつポリエーテルを、白金系化剤

の酸である。平均分子量が250より小さいと、実質的に、通常の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物における架橋剤の分子鎖としてわずかにポリエーテル鎖を導入したにすぎず、本発明の特長である、ポリエーテル鎖の導入による安価で耐熱性のすぐれたシーリング材を得るという目的には不適当であり、平均分子量が5000より大きいと作業性が悪くなるからである。 $p$ は2〜10の間の数であるが、ケイ素原子とポリエーテル部分との間の耐加水分解性を良好ならしめるためには、5以上であることが好ましく、合成の容易さや耐熱性からは、あまり大きくないことが有用である。 $q$ としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基、 $\beta$ -メトキシエトキシ基、 $\beta$ -エトキシエトキシ基、 $\beta$ -プロポキシエトキシ基などのアルコシロキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアリロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基などのケトオキシム基、ジエチルアミノキ

-12-

基の存在下で、対応するケイ素官能性基と水素原子とがケイ素原子に結合したシラン鎖と、反応させることにより容易に合成される。

(A)の配合量は(4)100重量部に対して、0.01〜500重量部であり、0.5〜200重量部が好ましい。0.01重量部より少ないと硬化が十分に行われず、500重量部を超えると、耐熱性、耐候性などのシリコンの特性が現われなくなるからである。

本発明の組成物を硬化させるにあつては、硬化触媒を用いなくてもよいが、たとえば加水分解性基としてアルコキシ基を用いた時のように硬化速度が遅い場合は、硬化触媒を用いて反応を促進させることが好ましい。該触媒は(4)100重量部に対して50重量部以下、好ましくは0.1〜20重量部である。触媒の量が多すぎても効果がないだけでなく、逆に硬化性が落ちる場合もあるからである。このような硬化触媒としては、ジブチルスズジクワレート、ジブチルスズオクトエート、ジブチルスズジアセ

アートなどの有機スズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジシロキシチタンビスアセチルアセトネートなどの有機チタン化合物、テトラメチルアンモニウムアセテート、塩化トリメチルヘキシルアンモニウムのような第4級アンモニウム塩などが挙げられる。

また、本発明の組成物には、硬化前の組成物に過度の流動性ないし押出性を付与し、硬化後のゴム状弾性体に機械的強度や硬さを付与する目的で、無機質充填剤を添加するのが一般的である。このような無機質充填剤としては、強硬酸化性ポリオルガノシロキサン組成物に通常用いられているものでよく、たとえば、燐質シリカ、炭素シリカ、シリカエポキシ、雲母シリカ、クイソウ土、酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウムなどが例示される。これらは、単独でも2種以上を混合して用いてもよく、表面をオルガノクロロシラン類、ポリオルガノシロキサン類、ヘキサメチルジシランなどで処理し

疎水化したものを用いてもよい。配合量は(4)成分100重量部に対し500重量部を越えない範囲である。これより多いと硬化前の組成物の流動性が乏しくなつたり、硬化後のモジュラスが高すぎたりするからである。

さらに、本発明の組成物には、硬化後の伸びを大きくしたり、無機質充填剤を多量に導入しても均一に分散させることを容易にするために可塑剤を添加してもよい。このような可塑剤としては、ジエチルセファレート、ジブチルセファレート、アジピン酸ジエチル、ジエチレングリコールジベンジエート、オレイン酸ブチル、リン酸トリステアリン、塩化パラフィンなどが挙げられる。配合量は、多すぎると硬化後の組成物の物性が低下するので、(4)100重量部に対し1000重量部を越えてはならない。

本発明の組成物には、以上の成分の他に、着色顔料、顔料、スランプ防止剤などを添加してもよい。

本発明により、2成分を単に混合し、室温で

- 15 -

- 16 -

硬化させるだけでポリオルガノシロキサンとポリエーテルの共重合ゴム状弾性体を形成し、ポリオルガノシロキサン組成物特有の優れた性質、すなわち耐熱性、耐酸性、耐オゾン性を具え、かつ機械的強度が大きく、低コストの組成物が得られた。

本発明の組成物は、建築用シーリング材として特に有用であるが、工業用、および電気、電子用のシール材としても広く使用される。

以下、本発明を実施例によつて説明する。実施例において部はすべて重量部を渡し、用いられる記号はそれぞれ次の物理的性質を示している。

H : 硬さ (JIS)

Ta : 引張強度、 $\text{kgf/cm}^2$

E : 伸び、%

Mx : X倍伸長時の応力、 $\text{kgf/cm}^2$

実施例1

25℃における粘度が5000 cPである(5)

- ジエチルセファレート (ジメチルシロキサン)

100部、25℃における粘度が5000 cPで、両末端がメチルシロキシルプロピル基で閉鎖されたポリオキシプロピレン80部、および炭酸カルシウム粉末100部を混合してペースコンパウンドを得た。このペースコンパウンド100部にジブチルセファレート1部を添加し組成物IIを得た。

比較のために、次の組成物IIIを調製した。すなわち、組成物IIで用いたクイソウ土をポリエーテル100部、ジブチルセファレート10部、炭酸カルシウム粉末60部、ジブチルセファレート1部、および老化防止剤1部を混合して組成物IIIを得た。

これらを、常態で厚さ2mmのシート状に硬化させ、2週間後に物性を測定した。

また、これらのシートをクエーサーメーターで3000時間紫外線を照射した後、両端に物性を測定した。結果を第1表に示す。

- 17 -

- 18 -



手続補正審(自発)

昭和57年4月28日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和53年特許願第134316号(特開昭55-60557号 昭和55年5月7日発行 公開特許公報55-606号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号
C08L 83/06		7019-4J
C08G 77/46		7019-4J
C08L 71/02		6516-4J

特許庁長官 島田 泰樹 殿

## 1 事件の表示

特願昭55-154316号

## 2 発明の名称

超酸化性固成物

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
東京シリコン株式会社

## 4 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の5中井ビル  
(6569)弁護士 古 谷 勝

## 5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6 補正の内容

- (1) 明細書6頁9行及び14行「イソシアナト基」を「イソシアナト基」と夫々訂正  
(2) 同14頁19～20行「ジブチルスズオク

トエート」を「ジブチルスズジオクトエート」と訂正